

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-114546

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/087  
G03G 9/08  
G03G 9/09  
G03G 9/097

(21)Application number : 2001-309468

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD  
TICONA GMBH

(22)Date of filing : 05.10.2001

(72)Inventor : SUWA YOSHIHITO  
NAKAMURA TORU

## (54) FULL COLOR TONER FOR OILLESS FIXATION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a full color toner for oilless fixation capable of retaining sufficient image density in any environment over a prolonged period of time even in the case of continuous printing on numerous sheets, not causing the problem of fusion on a developing member or generation of black spots (BS) due to filming on a photoreceptor, exhibiting satisfactory glossiness as a full color image, a color mixing property and transparency (high image quality like a silver salt photograph) to a printed image and capable of exhibiting sufficient light transmittance in an image for OHP (overheat projector).

SOLUTION: The full color toner contains at least a cycloolefin copolymer resin as a bonding resin and 7.0-20 wt.%, in total, of waxes blended as a release agent, based on the weight of the toner particles, and the glossiness of the toner face of a printed image using the toner is  $\geq 15$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The full color toner for oilless fixing which contains the cycloolefin copolymer resin at least as binding resin, contains the wax added as a release agent 7.0 to 20% of the weight to toner particle weight in a total amount, and is characterized by the glossiness of a print image side being 15 or more.

[Claim 2] The full color toner for oilless fixing according to claim 1 characterized by the hydrophobic silica particle having adhered to the toner particle front face 1.0 to 4.0% of the weight to a toner particle.

[Claim 3] The full color toner for oilless fixing according to claim 2 with which a hydrophobic silica particle is characterized by consisting of a thing of the diameter of a large drop with a volume mean particle diameter of 0.03-0.10 micrometers, and a thing of inside with a volume mean particle diameter of less than 0.03 micrometers and the diameter of a granule.

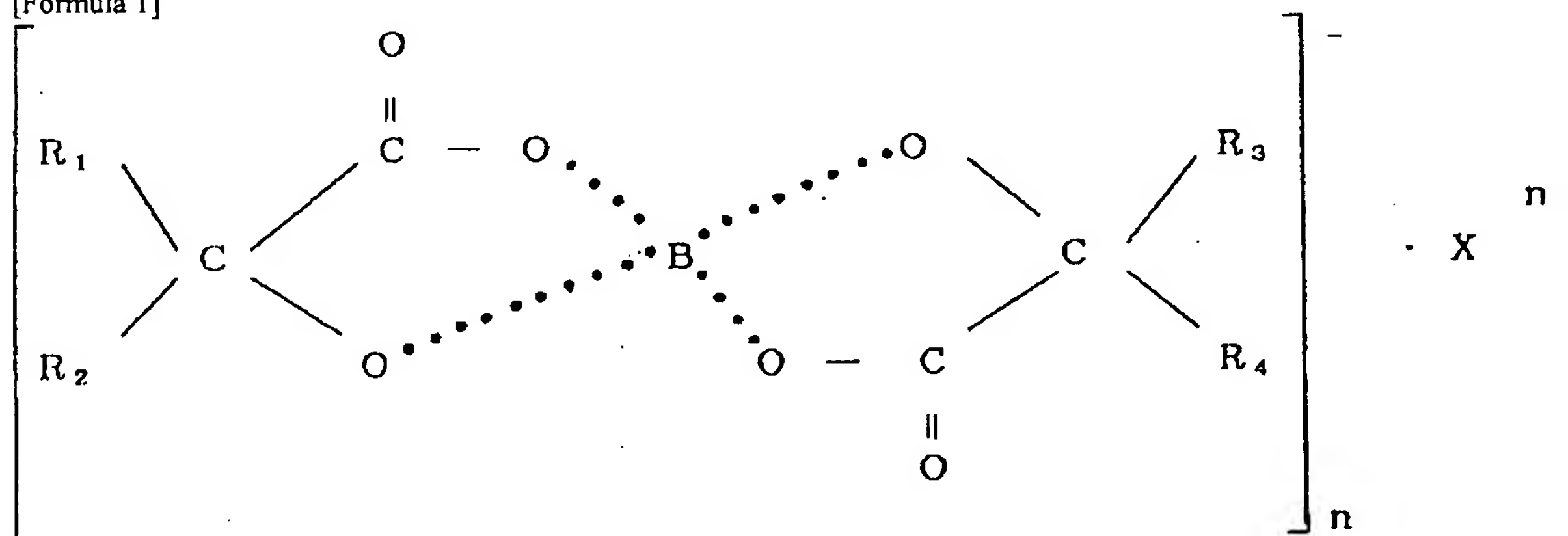
[Claim 4] Claims 1 and 2 characterized by for the number average molecular weight (Mn) which the toner particle measured by GPC being 3000-6000, and for weight average molecular weight (Mw) being 9000-60000, and Mw/Mn being 2.0-15, or the full color toner for oilless fixing given in 3.

[Claim 5] At least one kind of a wax is claims 1, 2, and 3 characterized by the melting point shown by the exothermic peak of DSC being 80-100 degrees C, or a full color toner for oilless fixing given in 4.

[Claim 6] The full color toner for oilless fixing according to claim 5 characterized by at least one kind of a wax being the Fischer Tropsch wax.

[Claim 7] Claims 1, 2, 3, 4, and 5 characterized by containing the compound of the following general formula 1.0 to 4.0% of the weight to a toner particle as an electrification control agent, or the full color toner for oilless fixing given in 6.

[Formula 1]



R1 and R4 show a hydrogen atom, an alkyl group, a permutation, or an unsubstituted ring (the condensed ring is also included) among a formula, R2 and R3 show a permutation or an unsubstituted ring (the condensed ring is also included), B shows boron, Xn+ shows a cation, and n is 1 or 2.

[Claim 8] Claims 1, 2, 3, 4, 5, and 6 to which concentration of the decalin contained in a toner particle is characterized by being 500 ppm or less to a toner particle, or the full color toner for oilless fixing given in 7.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the full color toner for oilless fixing applied to image formation equipments, such as a full colour copying machine of oilless fixing which used electrophotographic technology, and a full color printer.

[0002]

[Description of the Prior Art] The dry-developing agent applied to the above-mentioned image formation equipment is divided in general into the binary system developer with which the carrier which consists of a toner, ferrite powder, iron powder, a glass bead, etc. was mixed, and the magnetic one component system developer and nonmagnetic 1 component developer which made the toner itself support magnetic powder. The toner used for these developers is using binding resin and a coloring agent as the principal component, and the electrification control agent for giving the wax for making good the low-temperature fixable one to a record sheet, the release agent for preventing offset, and a polarity (forward electrification or negative electrification) to others etc. is added. After these ingredients are mixed by predetermined combination, a toner is manufactured by fine particles through processes, such as melting kneading, grinding, and a classification, for [, such as a fluidity, electrification nature, cleaning nature, and shelf life, ] control, the last adheres to external additives, such as a silica, titanium oxide, an alumina, and various kinds of resin particles, and surface treatment is performed to it, and, finally it is presented with it as a developer.

[0003] In the anchorage device in these image formation equipments, in order to prevent the so-called offset which a toner adheres to fixing members, such as a fixing roll, and is deposited, applying the good oil of mold-releases characteristic, such as silicone oil, to a fixing roll has been performed. however, this approach -- an oil tank and an oil coater -- required -- equipment -- complexity -- it becomes large-sized. Moreover, degradation of a fixing roll is also caused and the maintenance for every fixed period is needed. It is unescapable that oil furthermore adheres to a copy paper, the film for OHP (over head projector), etc., and there is especially a problem of aggravation of the color tone by adhesion oil in OHP.

[0004] From the above problems, the so-called oilless type which does not use mold release oil for an anchorage device for the purpose of reduction of facilitation of a maintenance, saving resources, and cost etc. of thing came to be offered in image formation equipment in recent years. In not using mold release oil, a release agent like a wax is added so much in a toner particle, or bridge formation and content of the amount component of macromolecules raise the melting elastic modulus of binding resin, and, generally the policy which complements the mold release function of the oil is adopted.

[0005] Moreover, it is required that the needs to an image with the gloss of a photograph tone are high, the toner side after fixing is smooth as a full color image in order to attain this, and the transparency of each toner should be high. For that purpose, a toner needs to become super-low viscosity at fixing temperature. However, in order to make viscosity of the toner in fixing temperature very low, it is necessary to make molecular weight of binding resin small. However, only by making molecular weight small, the fall of the endurance of the resin within a developing machine was caused, and there was a problem that stripe-like image nonuniformity, the rise of extent of ground fogging, etc. will occur at an early stage.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however -- the image-formation equipment which adopts the oilless fixing system using the above release agent abundant addition type toners -- many -- the inclination which the problem of the poor image property by generating of the sunspot ( Following BS is call by the thing of a black spot ) by filming to a photo conductor and generating of the welding to development or electrification members ( a development roll , thickness specification-part material , etc. ) tends to produce in the print process of several sheets was suited . Moreover, in order to solve said trouble, the molecular weight distribution of binding resin were expanded, or although it was effective to have made a bridge construct and to have raised melt viscosity, melting of the binding resin in fixing temperature became an ununiformity, the smooth nature of an image side fell, the gloss of an image was reduced and this produced the fatal problem for full color toners, such as lack, whenever [ light transmission / of an OHP image ].

[0007] As mentioned above, it is a cause that generating of the welding to BS, or the development or the electrification member to a photo conductor adds the waxes as a release agent so much in a toner particle. On the other hand, it is because the addition of the waxes to the inside of a toner particle is restricted in order that lack may mitigate said trouble, and the molecular weight distribution of binding resin are expanded whenever [ glossiness's of image side lack, or light transmission / of the image for OHP ].

[0008] Micro-disperse of the waxes is carried out in the range which the side face in which a high-class image equivalent to a film photo is required also has in a full color toner, the polyester resin of a sharp melting property is used from the glossiness of an image, and color mixture nature and transparency being need, and fixing offset does not generate, and the welding to BS generating to a photo conductor, a development member, etc. does not generate. However, the range of the addition which solves both troubles is narrow, and the selection was not easy. Therefore, even if it adds more waxes, in order to make micro-disperse attain, generally using a natural wax and a polar wax has been performed. However, although polyester resin was inferior to environmental capability-proof originally, and it became difficult to obtain the stable amount of electrifications to environmental variations, such as temperature and humidity, and ground fogging got worse at the time of an elevated temperature/highly humid or it was easy to cause the fall of image concentration at the time of low temperature/damp, environmental capability-proof became the inclination to fall more, by using a natural wax and a polar wax.

[0009] therefore, this invention -- the above-mentioned problem -- solving -- many, even if it carries out the continuation print of several sheets Image concentration sufficient in the bottom of all environments for a long period of time etc. is maintainable. The problem of the welding to BS or the development member to a photo conductor is not generated. In a print image Glossiness sufficient as a full color image, And the purpose of offering the full color toner for oilless fixing which discovers color mixture nature and transparency (the film photo's high definition), and can discover whenever [ sufficient light transmission ] in an OHP image is carried

out.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The full color toner for oilless fixing of this invention In the system which carries out heat-and-pressure fixing of the toner on a record sheet by the roll or belt which has elasticity in the member used for an anchorage device, and the adopted system On the occasion of the so-called oilless fixing which does not use mold release oil, the cycloolefin copolymer resin is contained at least as binding resin. It is the full color toner for oilless fixing which contains the wax blended as a release agent 7.0 to 20% of the weight to toner particle weight in a total amount, and is characterized by the glossiness of a print image side being 15% or more.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Next, the full color toner for oilless fixing of this invention is explained. The toner of this invention is constituted by binding resin and the release agent at least, and binding resin is cycloolefin copolymer resin at least, and contains a wax at least as a release agent. And if needed, the coloring agent, the electrification control agent, etc. were contained to the toner particle, and external additives, such as a plasticizer, have adhered.

[0012] As binding resin of this invention, the cycloolefin copolymer resin is contained at least. The cycloolefin copolymer resin is the copolymer of alpha olefins (a wide sense non-ring type olefin), such as ethylene, a propylene, and a butylene, and an alicyclic compound (cycloolefin) with double bonds, such as a cyclohexene, norbornene, and tetracyclo dodecen, and this cycloolefin copolymer resin is the polymerization object obtained by the polymerization method which used for example, the metallocene system and the Ziegler type catalyst. The cycloolefin copolymer resin used for this invention has that desirable from which the decalin of the solvent at the time of manufacture is fully removed. The decalin which remains in a toner has desirable 500 ppm or less to the whole toner. In 500 ppm or more, since it is a high-boiling point solvent, a decalin tends to remain in a toner, reduces the electrification controllability of a toner, and that it is easy to make a print image generate ground fogging, it becomes or it produces the problem of an odor occurring at the time of fixing.

[0013] As cycloolefin copolymer resin used by this invention, the number average molecular weight (it is hereafter called Mn for short) measured with gel permeation chromatography (it is hereafter called GPC for short) is 3500-4500 preferably less than 5000, and since non-offsetting width of face with practical weight average molecular weight (it being hereafter called Mw for short) making the thing of 10000-50000 a subject preferably less than 60000 and image gloss can be balanced, it is desirable.

[0014] although it is desirable only for the glossiness of an image side that it is a single fraction as for the cycloolefin copolymer resin -- a control of non-offsetting temperature sake -- the need -- responding -- the amount fraction of macromolecules -- little \*\*\*\* -- things are desirable. Therefore, it is desirable to make said low-molecular-weight resin into a subject, and to blend the amount resin of giant molecules in 15% or less of range to the whole cycloolefin copolymer resin.

[0015] And since non-offsetting width of face with practical choosing binding resin and adjusting manufacture conditions and image gloss can be balanced so that the number average molecular weight (Mn) which measured the toner particle by GPC may be 3000-6000, and weight average molecular weight (Mw) may be 9000-60000 and Mw/Mn may be set to 2.0-15, it is desirable. Since the molecular weight of a toner determines the quality of the toner on real use, it is important. Although sufficient non-offsetting temperature width of face will be obtained if the endurance of a toner falls under in the above-mentioned range, and the molecular weight of a toner particle becomes easy to start welding and crosses the above-mentioned range, the glossiness of the toner side at the time of fixing, and color mixture nature and transparency get worse.

[0016] If Mw/Mn crosses the above-mentioned range, while the grindability at the time of toner manufacture falls, aggravation of fixable [ of an image ], the glossiness on the front face of an image, or color mixture nature and transparency will be caused, hot offset nature will get worse under in the above-mentioned range, and the pulverization of a toner will happen at the time of a continuation print, and the problem of ground fogging getting worse will be caused.

[0017] It is indicated by JP,5-339327,A, JP,5-9223,A, JP,6-271628,A, etc. as a synthetic example of the cycloolefin copolymer resin of this invention. Moreover, what is necessary is to be able to change the reaction brewing mole ratio of alpha-olefin and a cycloolefin in the large range, and just to adjust it according to the need property of the cycloolefin copolymer made into the purpose. the range which can be adjusted -- both sum total -- receiving -- 2-98 mol % of cycloolefins -- it is 5-95-mol % preferably. For example, when reacting ethylene as an alpha-olefin and making norbornene react as a cycloolefin, the glass transition point (Tg) of the cycloolefin copolymerization object of a resultant is in the inclination for Tg to also go up, when it is greatly influenced by these preparation rates and the brewing rate of norbornene is made to increase to them. For example, if the brewing rate of norbornene is \*\*\*\*\*ed to 60% of the weight, Tg will become about 60-70 degrees C.

[0018] Moreover, compatibility with other resin and the dispersibility of a pigment can be raised by introducing a carboxyl group into the cycloolefin copolymer resin by the melting air-oxidation method or maleic-anhydride denaturation. Moreover, the same improvement is realizable also by introducing a hydroxyl group and the amino group by the known approach. Furthermore, although un-offsetting nature can be raised to the cycloolefin copolymer resin copolymerization with diene monomers, such as norbornadiene, cyclohexadiene, and tetracyclo dodeca diene, or by introducing the structure of cross linkage into the cycloolefin copolymer resin which introduced the carboxyl group by addition of metals, such as zinc, copper, and calcium, since the glossiness of a print image, and color mixture nature and transparency fall, as an object for full color aiming at acquiring the film photo's image quality, it is not desirable.

[0019] In this invention, the cycloolefin copolymer resin with which it is satisfied of the aforementioned property as binding resin, and other resin may be mixed and used. In this case, among the total quantity of the cycloolefin copolymer resin and other resin, the cycloolefin copolymer resin is 50 - 100 % of the weight preferably, and the blending ratio of coal of the cycloolefin copolymer resin and other resin is 80 - 100 % of the weight still more preferably. the cycloolefin copolymer resin -- less than 50 % of the weight -- many -- when the continuation print of several sheets is carried out, it is difficult to maintain image concentration sufficient in the bottom of all environments for a long period of time etc., and it becomes a difficult inclination to offer the full color toner for oilless fixing which does not generate the problem of the welding to BS or the development member to a photo conductor.

[0020] As other resin blended with the cycloolefin copolymer resin Polystyrene resin, polyacrylic ester resin, the styrene-acrylic ester copolymer resin, In order to mention the styrene-methacrylic ester copolymer resin, a polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, a polyvinylidene chloride, phenol resin, an epoxy resin, polyester resin, etc. and to raise especially the fixing engine performance of a toner What has as low melting initiation temperature (softening temperature) as possible (for example, 120-150 degrees C) is desirable, and in order to raise preservation stability, a high thing 65 degrees C or more has a desirable glass transition point.

[0021] The toner of this invention needs to contain the wax as a release agent 7.0 to 20% of the weight to toner particle weight in a total amount, and is 8.0 - 18 % of the weight more preferably. In order to prevent filming by the wax, it is desirable for the wax to carry out micro-disperse with the diameter 3 micrometers or less into binding resin resin. At less than 7.0 % of the weight, a mold release operation runs short of the total amounts of a wax, it becomes easy to generate offset, and if 20 % of the weight is exceeded, it

will become easy to generate filming by the wax. Moreover, it becomes the cause of filming even if the diameter of wax distribution exceeds 3 micrometers.

[0022] As a wax used by this invention, petroleum system waxes, such as synthetic waxes, such as polyolefine system waxes, such as polyethylene wax and a polypropylene wax, and the Fischer Tropsch wax, paraffin wax, and micro wax, carnauba wax, a candelilla wax, a rice wax, hardening castor oil, etc. are mentioned. Moreover, denaturation polyethylene wax can also be used in order to control the micro-disperse of the wax in the inside of cycloolefin resin. And it is desirable to use two or more kinds for these waxes.

[0023] As for at least one kind of a wax, in this invention, it is desirable that it is the Fischer Tropsch wax. There is effectiveness of making non-offsetting temperature width of face expanding in the Fischer Tropsch wax.

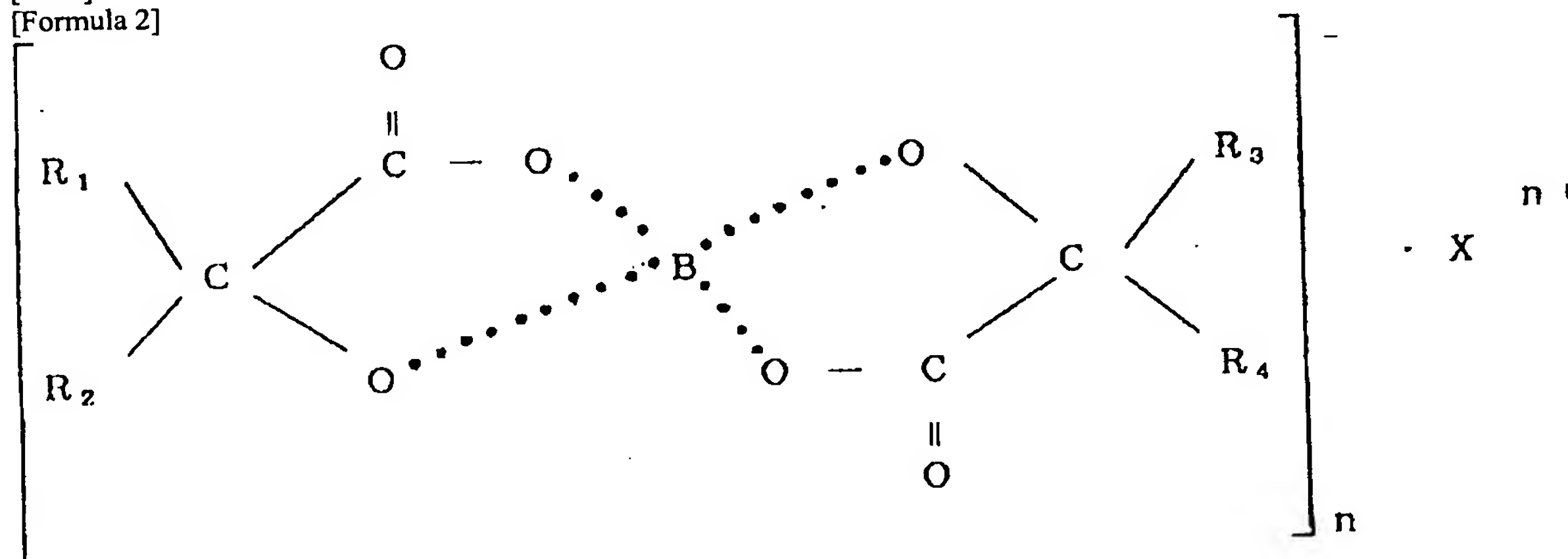
[0024] As for the melting point shown by the exothermic peak of DSC of the wax of all classes, it is desirable that it is 80 degrees C or more. At less than 80 degrees C, blocking of a toner particle becomes easy to take place, and a problem is produced in endurance. Moreover, as for at least one kind, it is desirable that it is 100 degrees C or less. If the melting point of the wax of all classes is large exceeding 100 degrees C, it will be hard coming to demonstrate a mold-release characteristic at the time of fixing, and will become easy to cause offset.

[0025] As a pigment for blacks, the coloring agent used by this invention carbon black As a pigment for Magentas The \*\* C.I. pigment red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, and 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, the 209;C.I. pigment violet 19;C.I. violet 1, 2, 10, 13, 15, 23, and 29, and 35 grades as the pigment for cyanogen -- the C.I. pigment bull -2, 3, 15 and 16, and a 17;C.I. bat bull -6;C.I. acid bull-45 grade as a pigment for yellows, C.I. pigment yellow 1, and 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 74, 83, 93 and 97,128,155,180 are independent -- or it is mixed and is used. As an object for full color, since the C.I. pigment yellow 17 and 93,155,180 is good, color mixture nature excels [ yellow ] in the repeatability of a color, and the C.I. pigment red 57 and 122 and the cyanogen of the C.I. pigment blue 15 and yellow are desirable [ a Magenta ] as an object for full color. The visible image of sufficient concentration is required for the content of sufficient rate to be formed, for example, contains a coloring agent at a rate of 1 - 20 weight section extent to the toner particle 100 weight section, and it is desirable. [ 3.0 - 8.0% of ] If 8.0% is exceeded, the transparency of a print image will fall and image concentration sufficient at less than 3.0% will not be obtained. Moreover, as a toner for full color, in order to make distribution of a pigment into fitness more, it is desirable to use the masterbatch which made high concentration distribute a pigment beforehand in binding resin and the resin which can become.

[0026] It is added in order that an electrification control agent may give a polarity in this invention, and it is divided into the object for forward electrification toners, and negative electrification toners. As an object for forward electrification toners, the Nigrosine color, quarternary ammonium salt, a kinky thread JINIUMU salt, an azine, etc. are used. Moreover, as an object for negative electrification toners, the compound of an azo system metal-containing complex, a salicylic-acid system metal complex, and the following general formula etc. is used. Desirable loadings are the 0.1 - 5.0 weight section to the toner particle 100 weight section. In this invention, it is required except a black toner to be colorlessness or light color. Under in the 0.1 weight section, electrification nature runs short, and if the 5.0 weight sections are exceeded, electrification stability will get worse. It is desirable to use the boron complex which used B (boron) for the core which is the compound of the following general formula shown in \*\* 2 especially as an electrification control agent of this invention, and it is desirable to carry out 1.0-4.0 weight section combination of this boron complex to a toner particle especially. Although the zinc complex and chromium complex of an azo system and a salicylic-acid system are also usable to a color toner, trouble may be caused to the stability of electrification when it is used independently. This is imagined to be that to which the volume resistivity of the cycloolefin copolymer resin originates in a high thing as compared with polyester resin etc. in addition, independent in the aforementioned electrification control agent -- or even if it mixes and uses it, it does not interfere.

[0027]

[Formula 2]



[0028] R1 and R4 show a hydrogen atom, an alkyl group, a permutation, or an unsubstituted ring (the condensed ring is also included) among a formula, R2 and R3 show a permutation or an unsubstituted ring (the condensed ring is also included), B shows boron, Xn+ shows a cation, and n is 1 or 2.

[0029] In addition, magnetic powder etc. is mentioned as an additive made to contain if needed. As an example of magnetic powder, particles, such as ferrite powder, magnetite powder, and iron powder, are mentioned. As ferrite powder, the mixed sintered compact of MeO-Fe 2O3 is used for this invention. Me in this case -- Mn, Zn, nickel, Ba, Co, Cu, Li, Mg, Cr, calcium, V, etc. -- it is -- any that one sort or two sorts or more -- using -- \*\*\*\*\*. Moreover, as magnetite powder, the mixed sintered compact of FeO-Fe 2O3 is used. Magnetic powder has a 0.05-3-micrometer desirable thing, and the rate to a toner has 70 or less desirable % of the weight.

[0030] The toner particle which constitutes this invention is mixed by combination predetermined in the above-mentioned ingredient, and the mixture is manufactured through processes, such as melting kneading, grinding, and a classification. Moreover, a toner particle may be obtained by the polymerization method using the above-mentioned ingredient.

[0031] As for the toner of this invention, it is desirable that the hydrophobic silica particle has adhered 1.0 to 4.0% of the weight to a toner particle. In the case where the coating weight of a hydrophobic silica particle is under the 1.0 weight section, that it is easy to generate an image defect, the release agent contained in a toner particle welds to a photo conductor or an electrification member, it

becomes, or a fluidity falls and shelf life gets worse the gas supply pressure failure of a toner, and for a long time. If it exceeds 4.0 % of the weight, it will be easy to generate the desorption of a hydrophobic silica, and will come to cause problems, such as BS, and the problem of ground fogging. The still more desirable addition of a hydrophobic silica is 1.5 - 3.5 % of the weight.

[0032] Moreover, as for a hydrophobic silica particle, it is desirable that the thing and volume mean particle diameter of the diameter of a large drop whose volume mean particle diameter is 0.03-0.10 micrometers at least use together the inside of less than 0.03 micrometers and a smallness particle diameter thing. The welding-proof nature stabilized further can be obtained by carrying out like this. If the volume mean particle diameter of a large particle diameter hydrophobic silica particle exceeds 0.10 micrometers, a fluidity will worsen. Welding-proof nature sufficient in less than 0.03 micrometers is not obtained. As for a diameter of large drop hydrophobic silica, it is desirable to have adhered 0.5 to 3.0% of the weight to a toner particle. Moreover, if a diameter of large drop hydrophobic silica exceeds the 3.0 weight sections, a fluidity gets worse and welding-proof nature runs short under in the 0.5 weight sections.

[0033] The toner may adhere to external additives, such as magnetic powder, an alumina, talc, clay, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, titanium oxide, or various kinds of resin particles, at everything but a hydrophobic silica particle if needed for [, such as the fluidity of a toner electrification nature, cleaning nature, and shelf life, ] control. In order to make the above-mentioned particle adhere to a toner particle, the approach of mixing with common agitators, such as a turbine mold agitator, a Henschel mixer, and a super mixer, and stirring is mentioned.

[0034]

[Example] Hereafter, this invention is explained based on an example and the example of a comparison. However, this invention is not limited to these. First, following toner A-G was produced.

[0035]

Example 1 <production of Toner A> - cycloolefin copolymer resin 76 weight sections (tee kona company make, trade name:TOPAS COC, the type that performed removal of a residual solvent decalin enough, thing which blended the amount resin of giant molecules to low-molecular-weight resin)

- Polypropylene wax Five weight sections (the Sanyo Chemical Industries, Ltd. make, trade name:screw call 660P)

- Carnauba wax Five weight sections (a Kato traveling-abroad company, a trade name: the cull NAUBA No. 2 powder)

- Boron complex Two weight sections (the Japan Carlit Co., Ltd. make, trade name:LR-147)

- Quinacridone pigment masterbatch Twelve weight sections (7:3, pigment Clariant [, LTD. ] make: pigment: polyolefin resin = Toner Magenta E02=C.I. pigment red 122)

[0036] The raw material which consists of the above-mentioned compounding ratio was mixed by the super mixer, the jet mill ground after thermofusion kneading in the extruder of two shafts, it classified with the dry type air-current classifier after that, and the toner particle whose volume mean particle diameter is 9 micrometers was obtained. and this toner particle -- receiving -- a diameter of large drop hydrophobic silica ( trade name made from Japanese Aerosil: RY-50, volume mean particle diameter of about 0.05 micrometers) -- 1.0 % of the weight and an inside particle-size hydrophobic silica (the Cabot Corp. make, trade name:TG-308F, and volume mean particle diameter of about 0.01 micrometers) -- 1.0 % of the weight -- adding -- a Henschel mixer -- peripheral speed -- 40 m/sec, it mixed for 4 minutes and Toner A was obtained. Mn of Toner A was [ 14000 and Mw/Mn of 4100 and Mw ] 3.41, and the residual concentration in the toner particle of a decalin was 254 ppm.

[0037] It is a polypropylene wax about the loadings of an example 2 <production of Toner B> wax. The same Magenta toner as an example 1 was obtained except having considered as the 9.0 weight sections and the carnauba wax 9.0 weight section, and having made the cycloolefin copolymer resin into 68 weight sections.

[0038] It is a polypropylene wax about the loadings of an example 3 <production of Toner C> wax. The same Magenta toner as an example 1 was obtained except having considered as the 4.0 weight sections and the carnauba wax 4.0 weight section, and having made the cycloolefin copolymer resin into 78 weight sections.

[0039] The same Magenta toner as an example 1 was obtained except having added [ the diameter of example 4 <production of Toner D> large drop hydrophobic silica ( trade name made from Japanese Aerosil: RY-50, volume mean particle diameter of 0.05 micrometers) ] 0.6 % of the weight for 0.6 % of the weight and an inside particle-size hydrophobic silica (the Cabot Corp. make, trade name:TG-308F, volume mean particle diameter of 0.01 micrometers).

[0040] The same Magenta toner as an example 1 was obtained except having added [ the diameter of example 5 <production of Toner E> large drop hydrophobic silica ( trade name made from Japanese Aerosil: RY-50, volume mean particle diameter of 0.05 micrometers) ] 2.0 % of the weight for 2.0 % of the weight and an inside particle-size hydrophobic silica (the Cabot Corp. make, trade name:TG-308F, volume mean particle diameter of 0.01 micrometers).

[0041] The blend ratio of the example 6 <production of Toner F> cycloolefin copolymer resin was changed, for Mn of a toner particle, 3500 and Mw are [ 9800 and Mw/Mn ] 2.80, and the same Magenta toner as an example 1 was obtained except the residual-among toner concentration of a decalin being 231 ppm.

[0042] The blend ratio of the example 7 <production of Toner G> cycloolefin copolymer resin was changed, for Mn of a toner particle, 4500 and Mw are [ 58000 and Mw/Mn ] 12.9, and the same Magenta toner as an example 1 was obtained except the residual-among toner concentration of a decalin being 345 ppm.

[0043] The same Magenta toner as an example 1 was obtained except having made the loadings of an example 8 <production of Toner H> wax into the Fischer Tropsch wax (NIPPON SEIRO CO., LTD. make, trade name:FT-100, melting point of 93 degrees C) 1.0 weight section, the carnauba wax 4.0 weight section, and the polypropylene wax 4.0 weight section, and having made the cycloolefin copolymer resin into 77 weight sections.

[0044] The same Magenta toner as an example 1 was obtained except the loadings of the boron complex of an example 9 <production of Toner I> electrification control agent having considered as the 1.0 weight section, and having made the cycloolefin copolymer resin 77 weight sections.

[0045] The same Magenta toner as an example 1 was obtained except the loadings of the boron complex of an example 10 <production of Toner J> electrification control agent having considered as the 4.0 weight sections, and having made the cycloolefin copolymer resin 74 weight sections.

[0046] The Magenta toner was obtained like the example 1 except having used the resin which simplified the solvent removal process at the time of manufacture of the example 11 <production of Toner K> cycloolefin copolymer resin. The residual concentration of the decalin in a toner was 480 ppm.

[0047] It is a polypropylene wax about the loadings of the example 1 <production of Toner L> wax of a comparison. The same Magenta toner for a comparison as an example 1 was obtained except having considered as the 2.5 weight sections and the carnauba wax 2.5 weight section, and having made the cycloolefin copolymer resin into 81 weight sections.

[0048] The same Magenta toner for a comparison as an example 1 was obtained except having made the loadings of the example 2

<production of Toner M> wax of a comparison into the polypropylene wax 12.5 weight section and the carnauba wax 12.5 weight section, and having made the cycloolefin copolymer resin into 61 weight sections.

[0049] The Magenta toner for a comparison was obtained like the example 1 except having used example of comparison 3

<production of Toner N> binding resin as polyester resin. Mn of the obtained toner P was [ 18000 and Mw/Mn of 3800 and Mw ] 4.73.

[0050] The Magenta toner for a comparison was obtained like the example 1 except having replaced the blend ratio of the example of comparison 4 <production of Toner O> cycloolefin copolymer resin with. Mn of the obtained toner was [ 70000 and Mw/Mn of 4500 and Mw ] 15.6.

[0051] The Magenta toner for a comparison was obtained like the example 1 except having made the 1.0 weight section and a total of 3.5 weight sections the 2.5 weight sections and an inside particle-size hydrophobic silica adhere [ a diameter of example of comparison 5 <production of Toner P> large drop hydrophobic silica ].

[0052] Next, each toner of said toner A-P was fed into the developing machine of full color printer MICROLINE3020C of Oki Electric Co., Ltd., it copied in the PPC form of marketing of A4 manuscript whose image ratio is 5% of A4 to 10000 sheets, and each toner of examples 1-11 and the examples 1-5 of a comparison was evaluated. Evaluation was carried out under each environment of \*\* in a moderate temperature (N/N:20 degree C, 58%RH), high-humidity/temperature (H/H:32 degree C, 85%RH), and low-humidity/temperature (L/L:10 degree C, 20%RH). Toner production conditions were shown in Table 1, and the evaluation result was shown in Table 2. In addition, cull NAUBA in Table 1 is the abbreviation of carnauba wax.

[0053] The evaluation approach is as follows.

1. Image concentration (ID) measured the solid image section by Macbeth reflection density meter RD-914.
2. Fogging (BG) measured the whiteness degree of the non-image section in the Nippon Denshoku Industries color meter ZE2000, and showed it with the difference of the whiteness degree before and behind a copy.
3. Offset checked the fixing machine and the image by viewing. O Offset has generated clearly what offset has not generated, the thing with which the fixing roller is polluting \*\* a little, the thing with which the image front face or the rear face is polluting \*\*x a little, and x in the image side.
4. By viewing, BS and welding checked the photo conductor, and a development roll and a layer regulation blade. O As for what has not generated BS and welding, the thing by which, as for \*\*, the muscle slight on a development roll was checked, the thing by which the muscle which carried out \*\*x clearly on the development roll was checked or the thing by which BS slight on a photo conductor was checked, and x, the image defect by welding or BS is checked on an image.
5. Glossiness is Nippon Denshoku Industries GLOSS about the sample which printed the solid image adjusted to the about 1.0mg/cm coating weight 2 with 2 component copying machine which removed the fixing section, and was fixed with the external fixing machine. It was METER (VGS-SENSOR), and 75-degree specular gloss was measured 3 times, and was averaged.

[0054]

[Table 1]

	トナー	結着樹脂	ワックスの配合量			疎水性シリカの添加量		トナーの分子量			帯電制御剤添加量	デカリン残留濃度
			PP	加ナガ	FT-100	大	中	Mn	Mw	Mw/Mn		
実施例 1	A	シロレフィン共重合体	5.0	5.0	—	1.0	1.0	4100	14000	3.41	2.0	254
実施例 2	B	↑	9.0	9.0	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	215
実施例 3	C	↑	4.0	4.0	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	266
実施例 4	D	↑	5.0	5.0	—	0.6	0.6	↑	↑	↑	↑	254
実施例 5	E	↑	↑	↑	—	2.0	2.0	↑	↑	↑	↑	↑
実施例 6	F	↑	↑	↑	—	1.0	1.0	3500	9800	2.80	↑	231
実施例 7	G	↑	↑	↑	—	↑	↑	4500	58000	12.9	↑	345
実施例 8	H	↑	4.0	4.0	1.0	↑	↑	4100	14000	3.41	↑	254
実施例 9	I	↑	5.0	5.0	—	↑	↑	↑	↑	↑	1.0	↑
実施例 10	J	↑	↑	↑	—	↑	↑	↑	↑	↑	4.0	↑
実施例 11	K	↑	↑	↑	—	↑	↑	↑	↑	↑	2.0	480
比較例 1	L	シロレフィン共重合体	2.5	2.5	—	1.0	1.0	4100	14000	3.41	2.0	293
比較例 2	M	↑	12.5	12.5	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	203
比較例 3	N	ポリエステル	5.0	5.0	—	↑	↑	3800	18000	4.73	2.0	0
比較例 4	O	シロレフィン共重合体	↑	↑	—	1.0	1.0	4500	70000	15.6	↑	406
比較例 5	P	↑	↑	↑	—	2.5	1.0	4100	14000	3.41	↑	254

[0055]

[Table 2]

	使用 トナー	光沢度	初期			N/N10000枚後				L/L10000枚後				H/H10000枚後			
			ID	BG	带电性	ID	BG	带电性	融着・BS	ID	BG	带电性	融着・BS	ID	BG	带电性	融着・BS
実施例1	A	30.8	1.42	0.65	○	1.45	0.56	○	○	1.41	0.45	○	○	1.47	0.73	○	○
実施例2	B	37.5	1.52	0.55	○	1.58	0.49	○	○	1.46	0.50	○	○	1.56	0.50	○	○
実施例3	C	25.4	1.36	0.63	○	1.39	0.60	○	○	1.35	0.54	○	○	1.46	0.69	○	○
実施例4	D	32.6	1.42	0.66	○	1.47	0.59	○	○	1.38	0.47	○	○	1.49	0.77	○	○
実施例5	E	20.5	1.35	0.50	○	1.40	0.63	○	○	1.30	0.61	○	○	1.41	0.75	○	○
実施例6	F	40.7	1.62	0.66	○	1.67	0.61	○	○	1.58	0.55	○	○	1.71	0.76	○	○
実施例7	G	15.2	1.30	0.52	○	1.33	0.48	○	○	1.27	0.44	○	○	1.36	0.65	○	○
実施例8	H	31.0	1.41	0.33	○	1.47	0.35	○	○	1.36	0.29	○	○	1.45	0.37	○	○
実施例9	I	29.4	1.51	0.74	○	1.53	0.78	○	○	1.50	0.71	○	○	1.58	0.86	○	○
実施例10	J	30.1	1.37	0.44	○	1.40	0.49	○	○	1.34	0.38	○	○	1.40	0.53	○	○
実施例11	K	28.3	1.41	0.77	○	1.43	0.83	○	○	1.37	0.72	○	○	1.45	0.86	○	○
比較例1	L	19.9	1.43	0.62	○	1.35	0.55	△	○	1.38	0.46	△	○	1.38	0.68	△×	○
比較例2	M	35.2	1.44	0.63	○	1.33	0.51	○	△	1.34	0.47	○	△	1.28	0.44	○	△×
比較例3	N	28.8	1.46	0.59	○	1.39	0.55	○	△	1.40	0.50	○	△	1.30	1.21	○	△×
比較例4	O	10.3	1.40	0.58	○	1.43	0.62	○	○	1.44	0.49	○	○	1.44	0.73	○	○
比較例5	P	12.7	1.25	0.41	○	1.28	0.53	○	○	1.21	0.45	△	○	1.29	0.66	○	○

[0056] In the toner of this invention of examples 1-11, the image concentration each 10000 sheets the first stage and after the bottom of an environment be 1.27 or more, fogging can be copy or less by 0.86 in the range which be satisfactory practically, and do not have offset and BS to a photo conductor, and the welding to a development member, and it be checked that it be satisfactory in electrification nature, fixable, and endurance so that clearly from Table 2. The glossiness in a PPC form was 15 or more, and was high definition. Moreover, the same result was obtained also in yellow, cyanogen, and a black toner, and it was checked that it is suitable for the toner for full color. On the other hand, in the toner for a comparison of the examples 1-3 of a comparison, various problems [ , such as electrification nature, fixable, and endurance, ], such as image concentration, fogging, offset, generating of BS to a photo conductor, and generating of the welding to a development member, were checked. Glossiness was less than 15, and the toner for a comparison of the examples 4-5 of a comparison was inferior in image quality, and unsuitable to full color.

[0057]

[Effect of the Invention] As explained above, the full color toner for oilless fixing of this invention Even if it carries out the continuation print of several sheets, image concentration sufficient in the bottom of all the environments of high-humidity/temperature, ordinary temperature normal relative humidity, and low-humidity/temperature for a long period of time etc. is maintainable. many -- The epoch-making effectiveness that the problem of the welding to BS or the development member to a photo

conductor is not generated, sufficient glossiness as a full color image, and color mixture nature and transparency (the film photo's high definition) are discovered in a print image, and whenever [ sufficient light transmission ] can be discovered in the image for OHP is done so.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CORRECTION OR AMENDMENT

---

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law  
 [Section partition] The 2nd partition of the 6th section  
 [Publication date] December 16, Heisei 16 (2004. 12.16)

[Publication No.] JP,2003-114546,A (P2003-114546A)  
 [Date of Publication] April 18, Heisei 15 (2003. 4.18)  
 [Application number] Application for patent 2001-309468 (P2001-309468)  
 [The 7th edition of International Patent Classification]

G03G 9/087  
 G03G 9/08  
 G03G 9/09  
 G03G 9/097

## [FI]

G03G 9/08 321  
 G03G 9/08  
 G03G 9/08 365  
 G03G 9/08 375  
 G03G 9/08 361  
 G03G 9/08 346

[Procedure revision]  
 [Filing Date] January 14, Heisei 16 (2004. 1.14)  
 [Procedure amendment 1]  
 [Document to be Amended] Specification  
 [Item(s) to be Amended] 0008  
 [Method of Amendment] Modification  
 [The contents of amendment]  
 [0008]

Micro-disperse of the waxes is carried out in the range which the side face in which a high-class image equivalent to a film photo is required also has in a full color toner, the polyester resin of a sharp melting property is used from the glossiness of an image, and color mixture nature and transparency being need, and fixing offset does not generate, and the welding to generating, a development member, etc. of BS to a photo conductor does not generate. However, the range of the addition which solves both troubles is narrow, and the selection was not easy. Therefore, even if it adds more waxes, in order to make micro-disperse attain, generally using a natural wax and a polar wax has been performed. However, although polyester resin was inferior to environmental capability-proof originally, and it became difficult to obtain the stable amount of electrifications to environmental variations, such as temperature and humidity, and ground fogging got worse at the time of an elevated temperature/highly humid or it was easy to cause the fall of image concentration at the time of low temperature/damp, environmental capability-proof became the inclination to fall more, by using a natural wax and a polar wax.

[Procedure amendment 2]  
 [Document to be Amended] Specification  
 [Item(s) to be Amended] 0031  
 [Method of Amendment] Modification  
 [The contents of amendment]  
 [0031]

As for the toner of this invention, it is desirable that the hydrophobic silica particle has adhered 1.0 to 4.0% of the weight to a toner particle. In the case where the coating weight of a hydrophobic silica particle is less than 1.0 % of the weight, that it is easy to generate an image defect, the release agent contained in a toner particle welds to a photo conductor or an electrification member, it becomes, or a fluidity falls and shelf life gets worse the gas supply pressure failure of a toner, and for a long time. If it exceeds 4.0 % of the weight, it will be easy to generate the desorption of a hydrophobic silica, and will come to cause problems, such as BS, and the problem of ground fogging. The still more desirable addition of a hydrophobic silica is 1.5 - 3.5 % of the weight.

---

[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-114546

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 9/09

G03G 9/097

(21)Application number : 2001-309468

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD  
TICONA GMBH

(22)Date of filing : 05.10.2001

(72)Inventor : SUWA YOSHIHITO  
NAKAMURA TORU

## (54) FULL COLOR TONER FOR OILLESS FIXATION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a full color toner for oilless fixation capable of retaining sufficient image density in any environment over a prolonged period of time even in the case of continuous printing on numerous sheets, not causing the problem of fusion on a developing member or generation of black spots (BS) due to filming on a photoreceptor, exhibiting satisfactory glossiness as a full color image, a color mixing property and transparency (high image quality like a silver salt photograph) to a printed image and capable of exhibiting sufficient light transmittance in an image for OHP (overheat projector).

**SOLUTION:** The full color toner contains at least a cycloolefin copolymer resin as a bonding resin and 7.0-20 wt.%, in total, of waxes blended as a release agent, based on the weight of the toner particles, and the glossiness of the toner face of a printed image using the toner is  $\geq 15$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-114546

(P2003-114546A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003. 4. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 5
9/08			3 6 5
	3 6 5		3 7 5
	3 7 5		3 2 1
9/09			3 6 1
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-309468 (P2001-309468)

(22) 出願日 平成13年10月5日 (2001. 10. 5)

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(71) 出願人 598117698

ティコナ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシ

ュレンクテル・ハフツング

T i c o n a G m b H

ドイツ連邦共和国デー-65451ケルスタバ

ッハ. アン・デル・ペー43

(74) 代理人 100074136

弁理士 竹内 守

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オイルレス定着用フルカラートナー

(57) 【要約】

【解決しようとする課題】 多数枚の連続プリントをして  
も、あらゆる環境下で長期間十分な画像濃度などを維持  
することができ、感光体へのフィルミングによる黒点  
(ブラックスポット B S) の発生や現像部材への融着の  
問題を発生せず、プリント画像にフルカラー画像として  
の十分な光沢性および混色性・透明性 (銀塩写真様の高  
画質) を発現し、かつ O H P 用画像において十分な光透  
過度を発現できるオイルレス定着用フルカラートナーを  
提供することを目的とする。

【解決手段】 オイルレス定着用フルカラートナーとし  
て、結着樹脂として少なくともシクロオレフィン共重合  
体樹脂を含有し、離型剤として配合されるのワックスを  
総量でトナー粒子重量に対して 7. 0 ~ 2 0 重量% 含有  
し、プリント画像のトナー面の光沢度が 1 5 以上である  
こと。

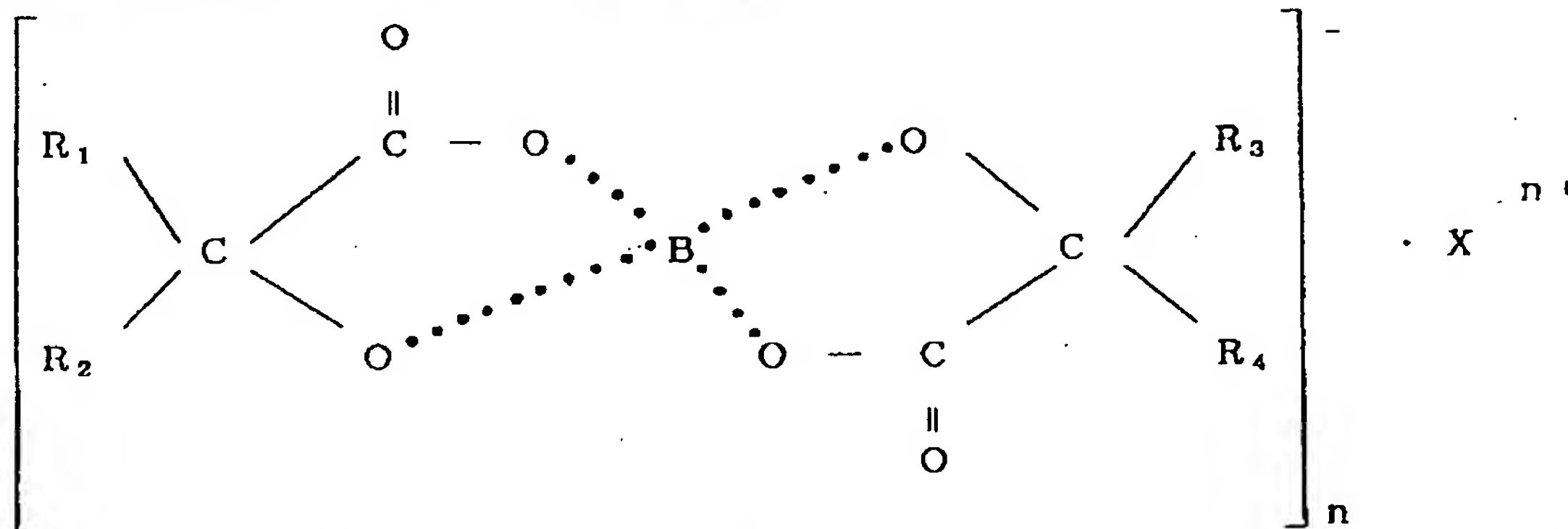
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂として少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂を含有し、離型剤として添加されるワックスを総量でトナー粒子重量に対して7.0～20重量%含有し、プリント画像面の光沢度が15以上であることを特徴とするオイルレス定着用フルカラートナー。

【請求項2】 トナー粒子表面に疎水性シリカ微粒子がトナー粒子に対して1.0～4.0重量%付着していることを特徴とする請求項1に記載のオイルレス定着用フルカラートナー。

【請求項3】 疎水性シリカ微粒子が、体積平均粒子径0.03～0.10 $\mu\text{m}$ の大粒径のものと、体積平均粒子径0.03 $\mu\text{m}$ 未満の中・小粒径のものとから構成されていることを特徴とする請求項2に記載のオイルレス定着用フルカラートナー。

【請求項4】 トナー粒子が、GPCにより測定した数平均分子量(Mn)が3000～6000であり、重量\*



式中、 $R_1$  および  $R_4$  は水素原子、アルキル基、置換または非置換の芳香環（縮合環も含む）を示し、 $R_2$  および  $R_3$  は置換または非置換の芳香環（縮合環も含む）を示し、 $B$  はホウ素を示し、 $X^{n+}$  はカチオンを示し、 $n$  は1または2である。

【請求項8】 トナー粒子中に含まれるデカリンの濃度が、トナー粒子に対して500ppm以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6もしくは7に記載のオイルレス定着用フルカラートナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真技術を用いたオイルレス定着のフルカラー複写機、およびフルカラープリンター等の画像形成装置に適用されるオイルレス定着用フルカラートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】上記画像形成装置に適用される乾式現像剤は、トナーとフェライト粉、鉄粉、ガラスビーズ等からなるキャリアが混合された二成分系現像剤と、トナー自身に磁性粉末を担持させた磁性一成分系現像剤および非磁性一成分現像剤とに概ね分けられる。これらの現像剤に用いられるトナーは、結着樹脂および着色剤を主成

\* 平均分子量(Mw)が9000～60000であり、かつMw/Mnが2.0～15であることを特徴とする請求項1、2、もしくは3に記載のオイルレス定着用フルカラートナー。

【請求項5】 ワックスの少なくとも1種類は、DSCの発熱ピークで示される融点が80～100℃であることを特徴とする請求項1、2、3もしくは4に記載のオイルレス定着用フルカラートナー。

【請求項6】 ワックスの少なくとも1種類がフィッシュアトロブシュワックスであることを特徴とする請求項5に記載のオイルレス定着用フルカラートナー。

【請求項7】 帯電制御剤として、下記一般式の化合物をトナー粒子に対して1.0～4.0重量%含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5もしくは6に記載のオイルレス定着用フルカラートナー。

【化1】

分としており、他に、記録シートへの低温定着性を良好にするためのワックスや、オフセットを防止するための離型剤、極性（正帯電か負帯電）を付与するための帯電制御剤等が添加される。トナーはこれら材料が所定の配合で混合された後、熔融混練、粉碎、分級といった工程を経て粉体に製造され、最後に、流動性、帯電性、クリーニング性および保存性等の制御のために、シリカ、酸化チタン、アルミナおよび各種の樹脂微粒子等の外添剤が付着されて表面処理が施され、最終的に現像剤として供される。

【0003】これらの画像形成装置での定着装置において、定着ロールなどの定着部材にトナーが付着し堆積するいわゆるオフセットを防ぐために、シリコーンオイルなどの離型性の良いオイルを定着ロールに塗布することが行われてきた。しかし、この方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、定着ロールの劣化をも引き起し、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらにコピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルムなどにオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

【0004】上記のような問題から、近年の画像形成装

置においては、メンテナンスの簡便化、省資源、経費の低減等を目的として、定着装置に離型オイルを使用しないいわゆるオイルレスタイプのものが提供されるようになった。離型オイルを使用しないことにあたり、ワックスのような離型剤をトナー粒子中に多量に添加したり、結着樹脂の熔融弾性率を架橋や高分子量成分の含有によって高めて、離型オイルの機能を補完する方策が一般に採用されている。

【0005】また、フルカラー画像としては、写真調の光沢のある画像に対するニーズが高く、これを達成するためには、定着後のトナー面が平滑であり、かつ各トナーの透明性が高いことが要求される。そのためには、トナーが定着温度で極低粘度になる必要がある。しかしながら、定着温度におけるトナーの粘度を極めて低くするためには、結着樹脂の分子量を小さくする必要がある。ところが、単に分子量を小さくしただけでは、現像機内での樹脂の耐久性の低下をきたし、スジ状の画像ムラや地カブリの程度の上昇などが早期に発生してしまうという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記のような離型剤多量添加タイプトナーを用いたオイルレス定着システムを採用する画像形成装置では、多数枚のプリント過程で、感光体へのフィルミングによる黒点（ブラックスポット）のことで、以下BSと称す）の発生や、現像あるいは帯電部材（現像ロール、層厚規制部材等）への融着の発生による画像特性不良等の問題が生じやすい傾向にあった。また、前記問題点を解決するためには結着樹脂の分子量分布を拡大したり、架橋させて熔融粘度を上げることが有効であるが、このことは定着温度での結着樹脂の熔融が不均一になり画像面の平滑性が下がり、画像の光沢を低下させたり、OHP画像の光透過度不足等フルカラートナーにとって致命的な問題を生じた。

【0007】前記のように、感光体へのBSや現像あるいは帯電部材への融着の発生はトナー粒子中に離型剤としてのワックス類を多量に添加することが一因である。一方、画像面の光沢度の不足やOHP用画像の光透過度不足は、前記問題点を軽減するためにトナー粒子中へのワックス類の添加量を制限し、結着樹脂の分子量分布を

拡大することが原因である。

【0008】フルカラートナーには銀塩写真と同等な高級な画像が要求される側面もあり、画像の光沢性および混色性・透明性が必要なことから、シャープな熔融特性のポリエステル樹脂が使われ、定着オフセットが発生せず、かつ感光体へのBSな発生や現像部材等への融着が発生しない範囲でワックス類を微分散させてきた。しかし、両問題点を解決する添加量の範囲は狭くその選択は容易ではなかった。そのため、ワックス類をより多く添加しても微分散を達成させるために天然ワックスや極性

ワックスを使用することが一般的に行われてきた。しかし、ポリエステル樹脂は元来、耐環境特性に劣り、温度や湿度等の環境変化に対して安定な帯電量を得ることが困難となって高温／高湿時に地カブリが悪化したり、低温／低湿時に画像濃度の低下を起しやすかったが、天然ワックスや極性ワックスを使用することで耐環境特性はより低下する傾向となった。

【0009】従って本発明は、上記問題を解決し、多数枚の連続プリントをしても、あらゆる環境下で長期間十分な画像濃度などを維持することができ、感光体へのBSや現像部材への融着の問題を発生せず、かつプリント画像にフルカラー画像として十分な光沢性、および混色性・透明性（銀塩写真様の高画質）を発現し、かつOHP画像において十分な光透過度を発現できるオイルレス定着用フルカラートナーを提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のオイルレス定着用フルカラートナーは、定着装置に使用される部材に弾性を有するロールまたはベルトと採用したシステムで記録シート上のトナーを熱圧定着させるシステムにおいて、離型オイルを使用しないいわゆるオイルレス定着に際して、結着樹脂として少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂を含有し、離型剤として配合されるワックスを総量でトナー粒子重量に対して7.0～20重量%含有し、プリント画像面の光沢度が15%以上であることを特徴とするオイルレス定着用フルカラートナーである。

【0011】

【発明の実施の形態】次に、本発明のオイルレス定着用フルカラートナーについて説明する。本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂と離型剤とにより構成され、結着樹脂は少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂であり、離型剤として少なくともワックスを含有する。そして、必要に応じて、トナー粒子には着色剤、帯電制御剤などを含有し、流動化剤などの外添剤が付着している。

【0012】本発明の結着樹脂としては、少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂を含有する。シクロオレフィン共重合体樹脂とは、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等の $\alpha$ -オレフィン（広義には非環式オレフィン）とシクロヘキセン、ノルボルネン、テトラシクロドデセン等の二重結合を持った脂環式化合物（シクロオレフィン）との共重合体であり、このシクロオレフィン共重合体樹脂は、例えばメタロセン系、チグラ系触媒を用いた重合法により得られた重合体である。本発明に使用されるシクロオレフィン共重合体樹脂は、製造時の溶媒のデカリンが十分に除かれているものが好ましい。トナー中に残留するデカリンはトナー全体に対し500ppm以下が好ましい。500ppm以上ではデカリンは高沸点溶媒であるため、トナー中に残留しやすく、トナ

一の帯電制御能力を低下させ、プリント画像に地カブリを発生させやすくなったり、定着時に臭気が発生するなどの問題を生じる。

【0013】本発明で使用するシクロオレフィン共重合体樹脂としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略称する）により測定した数平均分子量（以下、Mnと略称する）が5000未満、好ましくは3500～4500で、重量平均分子量（以下、Mwと略称する）が60000未満、好ましくは10000～50000のものを主体とすることが実用的な非オフセット幅と画像光沢のバランスがとれるので好ましい。

【0014】シクロオレフィン共重合体樹脂は、画像面の光沢性のみのためには単一のフラクションであることが好ましいが、非オフセット温度のコントロールのためには必要に応じて、高分子量フラクションを少量含むことが好ましい。従って、前記低分子量樹脂を主体にして、高分子量樹脂をシクロオレフィン共重合体樹脂全体に対して15%以下の範囲でブレンドすることが好ましい。

【0015】そして、トナー粒子を、GPCにより測定した数平均分子量（Mn）が3000～6000であり、重量平均分子量（Mw）が9000～60000であり、かつMw/Mnが2.0～15となるように、結着樹脂を選択し、製造条件を調整することが実用的な非オフセット幅と画像光沢のバランスがとれるので好ましい。トナーの分子量は、実使用上のトナーの品質を決定するので重要である。トナー粒子の分子量が上記範囲未満ではトナーの耐久性が低下し融着を起し易くなり、上記範囲を越えると十分な非オフセット温度幅は得られるが、定着時のトナー面の光沢性や混色性・透明性が悪化したりする。

【0016】Mw/Mnが上記範囲を越えると、トナー製造時の粉碎性が低下するとともに画像の定着性や画像表面の光沢性や混色性・透明性の悪化を招き、上記範囲未満では、ホットオフセット性が悪化し、また、連続プリント時にトナーの微粉化が起こって地カブリが悪化するなどの問題を引き起こす。

【0017】本発明のシクロオレフィン共重合体樹脂の合成例としては、特開平5-339327号、特開平5-9223号、特開平6-271628号などに開示されている。また、 $\alpha$ -オレフィンとシクロオレフィンの反応仕込モル比は、広い範囲で変化させることができ、目的とするシクロオレフィン共重合体の必要特性に応じて調整すればよい。調整可能な範囲は、両者の合計に対してシクロオレフィン2～98モル%、好ましくは5～95モル%である。例えば、 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレン、シクロオレフィンとしてノルボルネンを反応させる場合、反応生成物のシクロオレフィン共重合物のガラス転移点（Tg）は、これらの仕込み割合に大きく影響

され、ノルボルネンの仕込割合を増加させると、Tgも上昇する傾向にある。例えばノルボルネンの仕込割合を60重量%にすると、Tgはほぼ60～70℃となる。

【0018】また、シクロオレフィン共重合体樹脂に溶融空気酸化法または無水マレイン酸変性等によりカルボキシル基を導入することにより、他の樹脂との相溶性、顔料の分散性を向上させることができる。また、水酸基、アミノ基を既知の方法により導入することによっても、同様の向上が実現できる。さらに、シクロオレフィン共重合体樹脂に、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン、テトラシクロドデカジエン等のジエンモノマーとの共重合により、あるいはカルボキシル基を導入したシクロオレフィン共重合体樹脂に、亜鉛、銅、カルシウム等の金属の添加により架橋構造を導入することにより、非オフセット性を向上させることができるが、プリント画像の光沢度や混色性・透明性が低下するので銀塩写真様の画質を得ることを目的とするフルカラー用としては好ましくない。

【0019】本発明において、結着樹脂として、前記の特性を満足するシクロオレフィン共重合体樹脂と、他の樹脂を混合して用いてもよい。この場合、シクロオレフィン共重合体樹脂とその他の樹脂との配合割合は、シクロオレフィン共重合体樹脂とその他の樹脂との合計量中、シクロオレフィン共重合体樹脂が、好ましくは50～100重量%であり、さらに好ましくは80～100重量%である。シクロオレフィン共重合体樹脂が50重量%未満では、多数枚の連続プリントをしたときに、あらゆる環境下で長期間十分な画像濃度などを維持することが困難で、かつ感光体へのBSや現像部材への融着の問題を発生しないオイルレス定着用フルカラートナーを提供することが困難な傾向となる。

【0020】シクロオレフィン共重合体樹脂に配合される他の樹脂としては、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられ、特にトナーの定着性能を向上させる目的で、溶融開始温度（軟化点）ができるだけ低いもの（例えば120～150℃）が好ましく、また、保存安定性を向上させるために、ガラス転移点が65℃以上の高いものが好ましい。

【0021】本発明のトナーは、離型剤としてのワックスを総量でトナー粒子重量に対して7.0～20重量%含有することが必要であり、より好ましくは8.0～18重量%である。ワックスによるフィルミングを防止するためには、ワックスが結着樹脂樹脂中に3 $\mu$ m以下の径で微分散していることが望ましい。ワックスの総量が7.0重量%未満では離型作用が不足し、オフセットが発生し易くなり、20重量%を越えるとワックスによる

フィルミングが発生し易くなる。また、ワックス分散径が3 $\mu$ mを超えてもフィルミングの原因となる。

【0022】本発明で用いられるワックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどのポリオレフィン系ワックス、フィッシュートロブシュワックスなどの合成ワックス、パラフィンワックス、マイクロワックスなどの石油系ワックス、カルナウバワックス、キャンドリラワックス、ライスワックス、硬化ひまし油などが挙げられる。また、シクロオレフィン樹脂中のワックスの微分散を制御する目的で変性ポリエチレンワックスを使用することもできる。そして、これらのワックスを2種類以上を使用することが好ましい。

【0023】本発明では、ワックスの少なくとも1種類はフィッシュートロブシュワックスであることが好ましい。フィッシュートロブシュワックスには非オフセット温度幅を拡大させる効果がある。

【0024】すべての種類のワックスのDSCの発熱ピークで示される融点は80℃以上であることが好ましい。80℃未満では、トナー粒子のブロッキングが起こり易くなり耐久性に問題を生じる。また、少なくとも1種類は100℃以下であることが好ましい。すべての種類のワックスの融点が100℃を超えて大きいと定着時に離型性を発揮し難くなりオフセットを起しやすくなる。

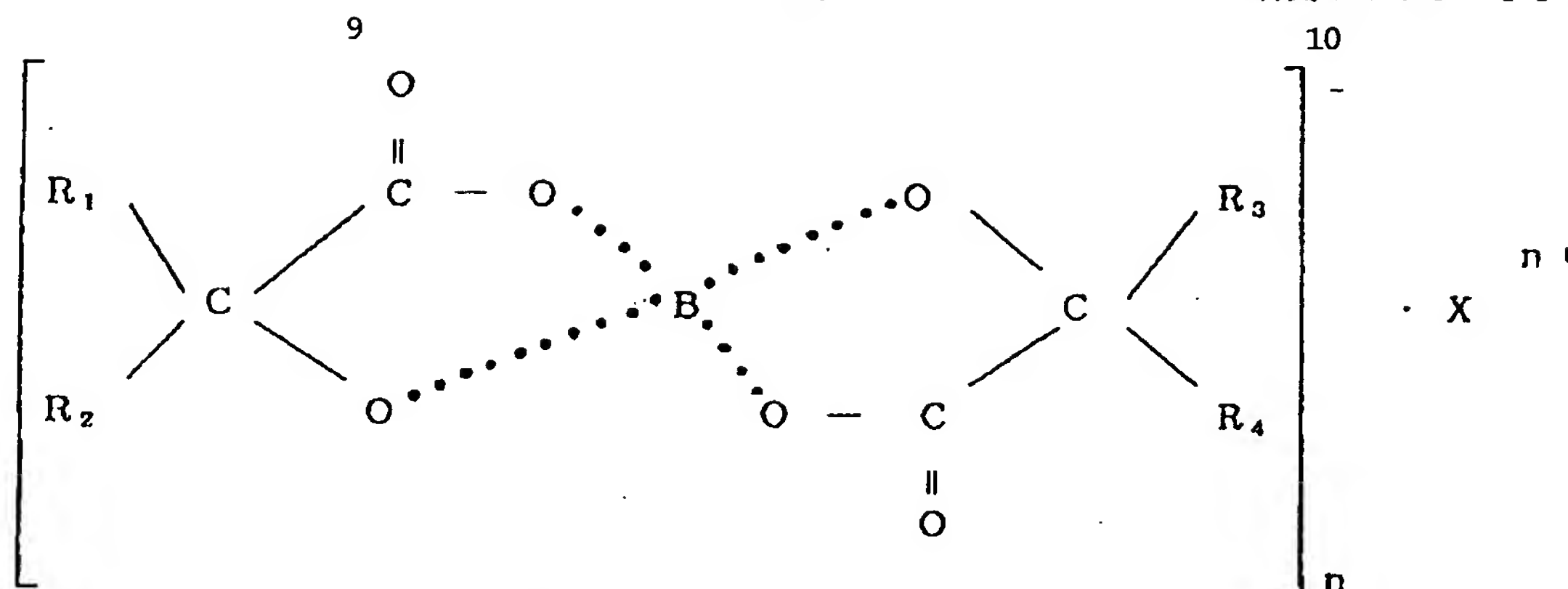
【0025】本発明で用いられる着色剤は、ブラック用顔料としてはカーボンブラックが、マゼンタ用顔料としてはC. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209；C. I. ピグメントバイオレット19；C. I. バイオレット1、2、10、13、15、23、29、35等が、シアン用顔料としてはC. I. ピグメントブルー2、3、15、16、17；C. I. バットブルー6；C. I. アシッドブルー45等が、イエロー用顔料としてはC. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、1

7、23、65、73、74、83、93、97、128、155、180が単独もしくは混合されて用いられる。フルカラー用としては、マゼンタはC. I. ピグメントレッド57、122、シアンはC. I. ピグメントブルー15、イエローはC. I. ピグメントイエロー17、93、155、180が混色性が良いので色の再現性に優れフルカラー用として好ましい。着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合の含有量が必要であり、例えば、トナー粒子100重量部に対して1～20重量部程度の割合で含有され、3.0～8.0%が好ましい。8.0%を越えると、プリント画像の透明性が低下し、3.0%未満では十分な画像濃度が得られない。また、フルカラー用トナーとしては、顔料の分散をより良好にするためには、顔料を予め結着樹脂となり得る樹脂中に高濃度に分散させたマスターバッチを使用することが好ましい。

【0026】本発明において帯電制御剤は、極性を付与するために添加され、正帯電トナー用と負帯電トナー用とに分けられる。正帯電トナー用としては、ニグロシン染料、第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩およびアジン等が用いられる。また、負帯電トナー用としては、アゾ系含金属錯体、サリチル酸系金属錯体および下記一般式の化合物等が用いられる。好ましい配合量はトナー粒子100重量部に対して0.1～5.0重量部である。本発明においてブラックトナー以外は無色あるいは淡色であることが必要である。0.1重量部未満では、帯電性が不足し、5.0重量部を越えると帯電安定性が悪化する。本発明の帯電制御剤としては特に化2に示す下記一般式の化合物である中心にB（ホウ素）を用いたホウ素錯体を用いることが好ましく、特に、このホウ素錯体を、トナー粒子に対して1.0～4.0重量部配合することが好ましい。アゾ系、サリチル酸系の亜鉛錯体やクロム錯体でもカラートナーに使用可能であるが、単独で使用した場合には帯電の安定性に支障をきたす場合がある。これはシクロオレフィン共重合体樹脂の体積固有抵抗がポリエステル樹脂などと比較して高いことに由来するものと推察される。なお、前記の帯電制御剤を単独又は混合して使用しても差支えない。

【0027】

【化2】



【0028】式中、 $R_1$  および  $R_4$  は水素原子、アルキル基、置換または非置換の芳香環（縮合環も含む）を示し、 $R_2$  および  $R_3$  は置換または非置換の芳香環（縮合環も含む）を示し、 $B$  はホウ素を示し、 $X^{n+}$  はカチオンを示し、 $n$  は1または2である。

【0029】その他必要に応じて含有させる添加剤としては、磁性粉等が挙げられる。磁性粉の具体例としてはフェライト粉、マグネタイト粉、鉄粉等の微粒子が挙げられる。フェライト粉としては  $MeO-Fe_2O_3$  の混合焼結体が本発明に使用される。この場合の  $Me$  とは  $Mn$ 、 $Zn$ 、 $Ni$ 、 $Ba$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Li$ 、 $Mg$ 、 $Cr$ 、 $Ca$ 、 $V$  等であり、そのいずれか1種又は2種以上用いられる。また、マグネタイト粉としては  $FeO-Fe_2O_3$  の混合焼結体を使用される。磁性粉は、 $0.05 \sim 3 \mu m$  のものが好ましく、トナーに対する割合は70重量%以下が好ましい。

【0030】本発明を構成するトナー粒子は、上記材料が所定の配合で混合され、その混合物が、熔融混練、粉碎、分級といった工程を経て製造される。また、上記材料を用いて重合法によりトナー粒子を得てもよい。

【0031】本発明のトナーは、トナー粒子に対して疎水性シリカ微粒子が1.0～4.0重量%付着していることが好ましい。疎水性シリカ微粒子の付着量が1.0重量部未満の場合ではトナー粒子中に含有される離型剤が感光体や帯電部材に融着し画像欠陥が発生しやすくなったり、流動性が低下しトナーの供給不良や長時間保存性が悪化する。4.0重量%を超えると疎水性シリカの脱離が発生しやすく、BSなどの問題や地カブリの問題\*

＊を起こすようになる。疎水性シリカのさらに好ましい添加量は1.5～3.5重量%である。

【0032】また、疎水性シリカ微粒子は少なくとも体積平均粒子径が $0.03 \sim 0.10 \mu m$  の大粒径のものと、体積平均粒子径が $0.03 \mu m$  未満の中・小粒子径ものとを併用することが好ましい。こうすることでさらに安定した耐融着性を得ることができる。大粒径疎水性シリカ微粒子の体積平均粒子径が $0.10 \mu m$  を超えると流動性が悪くなる。 $0.03 \mu m$  未満では十分な耐融着性が得られない。大粒径疎水性シリカはトナー粒子に対して0.5～3.0重量%付着していることが好ましい。また、大粒径疎水性シリカが3.0重量部を超えると流動性が悪化し、0.5重量部未満では耐融着性が不足する。

【0033】トナーには疎水性シリカ微粒子の他に、トナーの流動性、帯電性、クリーニング性および、保存性等の制御のため、必要に応じて磁性粉、アルミナ、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタンまたは、各種の樹脂微粒子等の外添剤が付着されていてもよい。トナー粒子に上記微粒子を付着させるためには、タービン型攪拌機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の一般的な攪拌機により混合して攪拌する等の方法が挙げられる。

【0034】

【実施例】以下、実施例および比較例に基づき本発明を説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。まず、下記のようなトナーA～Gを作製した。

【0035】

#### 実施例1（トナーAの作製）

・シクロオレフィン共重合体樹脂 （ティコナ社製、商品名：TOPAS COC、残留溶媒デカリンの除去を十分行ったタイプ、低分子量樹脂に高分子量樹脂をブレンドしたもの）	76重量部
・ポリプロピレンワックス （三洋化成工業社製、商品名：ビスコール660P）	5重量部
・カルナウバワックス （加藤洋行社、商品名：カルナウバ2号粉末）	5重量部
・ホウ素錯体 （日本カーリット社製、商品名：LR-147）	2重量部
・キナクリドン顔料マスターバッチ	12重量部

(顔料：ポリオレフィン樹脂=7:3、

顔料 クラリアント社製：Toner Magenta E02=C. I

、ピグメントレッド122)

【0036】上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸のエクストルuderにて熱溶融混練後、ジェットミルにて粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して体積平均粒径が9 $\mu$ mのトナー粒子を得た。そして、該トナー粒子に対して大粒径疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：RY-50、体積平均粒子径約0.05 $\mu$ m）を1.0重量%と中粒径疎水性シリカ（キャボット社製、商品名：TG-308F、体積平均粒子径約0.01 $\mu$ m）を1.0重量%とを添加し、ヘンシェルミキサーにて周速40m/sec、4分間混合しトナーAを得た。トナーAのMnは4100、Mwは14000、Mw/Mnは3.41であり、デカリンのトナー粒子中の残留濃度は254ppmであった。

【0037】実施例2（トナーBの作製）

ワックスの配合量をポリプロピレンワックス 9.0重量部、カルナウバワックス9.0重量部とし、シクロオレフィン共重合体樹脂を68重量部としたこと以外は実施例1と同様のマゼンタトナーを得た。

【0038】実施例3（トナーCの作製）

ワックスの配合量をポリプロピレンワックス 4.0重量部、カルナウバワックス4.0重量部とし、シクロオレフィン共重合体樹脂を78重量部としたこと以外は実施例1と同様のマゼンタトナーを得た。

【0039】実施例4（トナーDの作製）

大粒径疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：RY-50、体積平均粒子径0.05 $\mu$ m）を0.6重量%と中粒径疎水性シリカ（キャボット社製、商品名：TG-308F、体積平均粒子径0.01 $\mu$ m）を0.6重量%とを添加したこと以外は実施例1と同様のマゼンタトナーを得た。

【0040】実施例5（トナーEの作製）

大粒径疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：RY-50、体積平均粒子径0.05 $\mu$ m）を2.0重量%と中粒径疎水性シリカ（キャボット社製、商品名：TG-308F、体積平均粒子径0.01 $\mu$ m）を2.0重量%とを添加したこと以外は実施例1と同様のマゼンタトナーを得た。

【0041】実施例6（トナーFの作製）

シクロオレフィン共重合体樹脂のブレンド比率を変えて、トナー粒子のMnが3500、Mwが9800、Mw/Mnが2.80であり、デカリンのトナー中残留濃度が231ppmであること以外は実施例1と同様のマゼンタトナーを得た。

【0042】実施例7（トナーGの作製）

シクロオレフィン共重合体樹脂のブレンド比率を変えて、トナー粒子のMnが4500、Mwが58000、Mw/Mnが12.9であり、デカリンのトナー中残留

濃度が345ppmであること以外は実施例1と同様のマゼンタトナーを得た。

【0043】実施例8（トナーHの作製）

ワックスの配合量をフィッシュートロブシュワックス（日本精蠟社製、商品名：FT-100、融点93℃）1.0重量部、カルナウバワックス4.0重量部、ポリプロピレンワックス4.0重量部とし、シクロオレフィン共重合体樹脂を77重量部としたこと以外は実施例1と同様のマゼンタトナーを得た。

【0044】実施例9（トナーIの作製）

帯電制御剤のホウ素錯体の配合量が1.0重量部とし、シクロオレフィン共重合体樹脂を77重量部としたこと以外は実施例1と同様のマゼンタトナーを得た。

【0045】実施例10（トナーJの作製）

帯電制御剤のホウ素錯体の配合量が4.0重量部とし、シクロオレフィン共重合体樹脂を74重量部としたこと以外は実施例1と同様のマゼンタトナーを得た。

【0046】実施例11（トナーKの作製）

シクロオレフィン共重合体樹脂の製造時の溶媒除去工程を簡略化した樹脂を使用したこと以外は実施例1と同様にしてマゼンタトナーを得た。トナー中のデカリンの残留濃度が480ppmであった。

【0047】比較例1（トナーLの作製）

ワックスの配合量をポリプロピレンワックス 2.5重量部、カルナウバワックス2.5重量部とし、シクロオレフィン共重合体樹脂を81重量部としたこと以外は実施例1と同様の比較用のマゼンタトナーを得た。

【0048】比較例2（トナーMの作製）

ワックスの配合量をポリプロピレンワックス12.5重量部、カルナウバワックス12.5重量部とし、シクロオレフィン共重合体樹脂を61重量部としたこと以外は実施例1と同様の比較用のマゼンタトナーを得た。

【0049】比較例3（トナーNの作製）

結着樹脂をポリエステル樹脂としたこと以外は実施例1と同様にして比較用のマゼンタトナーを得た。得られたトナーPのMnは3800、Mwは18000、Mw/Mnは4.73であった。

【0050】比較例4（トナーOの作製）

シクロオレフィン共重合体樹脂のブレンド比率を代えた以外は実施例1と同様にして比較用のマゼンタトナーを得た。得られたトナーのMnは4500、Mwは70000、Mw/Mnは15.6であった。

【0051】比較例5（トナーPの作製）

大粒径疎水性シリカを2.5重量部、中粒径疎水性シリカを1.0重量部、計3.5重量部を付着させた以外は実施例1と同様にして比較用のマゼンタトナーを得た。

【0052】次に前記トナーA～Pの各々のトナーを沖

電気社のフルカラープリンターMICROLINE3020Cの現像機に投入し、画像比率が5%のA4原稿をA4の市販のPPC用紙に10000枚まで複写し、実施例1～11および比較例1～5の各トナーを評価した。評価は中温中湿(N/N:20℃、58%RH)、高温高湿(H/H:32℃、85%RH)、低温低湿(L/L:10℃、20%RH)の各環境下で実施した。トナー作製条件を表1に、評価結果を表2に示した。なお、表1中カルナウバとはカルナウバワックスの省略である。

【0053】評価方法は下記のとおりである。

1. 画像濃度(ID)はベタ画像部をマクベス反射濃度計RD-914で測定した。
2. カブリ(BG)は日本電色工業社製のカラーメーターZE2000で非画像部の白色度を測定し、複写前後の白色度の差で示した。
3. オフセットは目視により定着機および画像を確認した。○はオフセットが発生していないもの、△は定着ロ\*

\*ローラーが若干汚染しているもの、△×は画像表面あるいは裏面が若干汚染しているもの、×は画像面にはっきりとオフセットが発生しているものである。

4. BS・融着は目視により、感光体および現像ロール・層規制ブレードを確認した。○はBSおよび融着とも発生していないもの、△は現像ロール上に軽微な筋が確認されたもの、△×は現像ロール上にはっきりとした筋が確認されたもの、もしくは感光体上に軽微なBSが確認されたもの、×は画像上に融着もしくはBSによる画像欠陥が確認されたものである。

5. 光沢度は、定着部を外した2成分複写機により付着量約1.0mg/cm<sup>2</sup>に調整したベタ画像を印字し、外部定着機により定着させたサンプルを日本電色工業社製GLOSS METER(VGS-SENSOR)で、75°鏡面光沢を3回測定し平均した。

【0054】

【表1】

	トナー	結着樹脂	ワックスの配合量			疎水性シリカの添加量		トナーの分子量			帯電制御剤添加量	デカリン残留濃度
			PP	カルナバ	FT-100	大	中	Mn	Mw	Mw/Mn		
実施例1	A	ポリブテン共重合体	5.0	5.0	—	1.0	1.0	4100	14000	3.41	2.0	254
実施例2	B	↑	9.0	9.0	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	215
実施例3	C	↑	4.0	4.0	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	266
実施例4	D	↑	5.0	5.0	—	0.6	0.6	↑	↑	↑	↑	254
実施例5	E	↑	↑	↑	—	2.0	2.0	↑	↑	↑	↑	↑
実施例6	F	↑	↑	↑	—	1.0	1.0	3500	9800	2.80	↑	231
実施例7	G	↑	↑	↑	—	↑	↑	4500	58000	12.9	↑	345
実施例8	H	↑	4.0	4.0	1.0	↑	↑	4100	14000	3.41	↑	254
実施例9	I	↑	5.0	5.0	—	↑	↑	↑	↑	↑	1.0	↑
実施例10	J	↑	↑	↑	—	↑	↑	↑	↑	↑	4.0	↑
実施例11	K	↑	↑	↑	—	↑	↑	↑	↑	↑	2.0	480
比較例1	L	ポリブテン共重合体	2.5	2.5	—	1.0	1.0	4100	14000	3.41	2.0	293
比較例2	M	↑	12.5	12.5	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	203
比較例3	N	ポリエステル	5.0	5.0	—	↑	↑	3800	18000	4.73	2.0	0
比較例4	O	ポリブテン共重合体	↑	↑	—	1.0	1.0	4500	70000	15.6	↑	406
比較例5	P	↑	↑	↑	—	2.5	1.0	4100	14000	3.41	↑	254

【0055】

【表2】

	使用 紙	光沢度	初期			N/N10000枚後			L/L10000枚後			H/H10000枚後		
			ID	BG	ねじり性	ID	BG	ねじり性	ID	BG	ねじり性	ID	BG	ねじり性
実施例1	A	30.8	1.42	0.65	○	1.45	0.56	○	1.41	0.45	○	1.47	0.73	○
実施例2	B	37.5	1.52	0.55	○	1.58	0.49	○	1.46	0.50	○	1.56	0.50	○
実施例3	C	25.4	1.36	0.63	○	1.39	0.60	○	1.35	0.54	○	1.46	0.69	○
実施例4	D	32.6	1.42	0.66	○	1.47	0.59	○	1.38	0.47	○	1.49	0.77	○
実施例5	E	20.5	1.35	0.50	○	1.40	0.63	○	1.30	0.61	○	1.41	0.75	○
実施例6	F	40.7	1.62	0.66	○	1.67	0.61	○	1.58	0.55	○	1.71	0.76	○
実施例7	G	15.2	1.30	0.52	○	1.33	0.48	○	1.27	0.44	○	1.36	0.65	○
実施例8	H	31.0	1.41	0.33	○	1.47	0.35	○	1.36	0.29	○	1.45	0.37	○
実施例9	I	29.4	1.51	0.74	○	1.53	0.78	○	1.50	0.71	○	1.58	0.86	○
実施例10	J	30.1	1.37	0.44	○	1.40	0.49	○	1.34	0.38	○	1.40	0.53	○
実施例11	K	28.3	1.41	0.77	○	1.43	0.83	○	1.37	0.72	○	1.45	0.86	○
比較例1	L	18.9	1.43	0.62	○	1.35	0.55	△	1.38	0.46	△	1.38	0.68	△×
比較例2	M	35.2	1.44	0.63	○	1.33	0.51	○	1.34	0.47	○	1.28	0.44	○
比較例3	N	28.8	1.46	0.59	○	1.39	0.55	○	1.40	0.50	○	1.30	1.21	○
比較例4	O	10.3	1.40	0.58	○	1.43	0.62	○	1.44	0.49	○	1.44	0.73	○
比較例5	P	12.7	1.25	0.41	○	1.28	0.53	○	1.21	0.45	△	1.29	0.66	○

【0056】表2から明らかなように、実施例1～11の本発明のトナーでは、初期と各環境下10000枚後の画像濃度は1.27以上であり、カブリは0.86以下で実用上問題ない範囲で複写でき、且つ、オフセットおよび感光体へのBS、現像部材への融着がなく帯電性、定着性、および耐久性に問題ないことが確認された。PPC用紙での光沢度は15以上であり、高画質であった。また、イエロー、シアン、ブラックトナーにおいても同様の結果が得られ、フルカラー用トナーに好適であることが確認された。これに対し比較例1～3の比

較用トナーでは、画像濃度、カブリ、オフセット、感光体へのBSの発生、現像部材への融着の発生など帯電性、定着性、および耐久性などの種々の問題が確認された。比較例4～5の比較用トナーは、光沢度が15未満であり、画質が劣りフルカラー用には不適當であった。

【0057】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のオイルレス定着用フルカラートナーは、多数枚の連続プリントをしても、高温高湿、常温常湿、低温低湿のあらゆる環境下で長期間十分な画像濃度などを維持することができ、

感光体へのBSや現像部材への融着の問題を発生せず、かつプリント画像にフルカラー画像としての十分な光沢性および混色性・透明性（銀塩写真様の高画質）を発現＊

＊し、かつOHP用画像において十分な光透過度を発現できるといふ画期的効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 9/097		G 0 3 G 9/08	3 4 6
(72)発明者 諏訪義仁		(72)発明者 中村 徹	
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社		千葉県我孫子市つくし野3丁目13-201	
巴川製紙所化成成品事業部内		Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA21 CA13	
		CA14 CB13 DA02 EA03 EA05	
		EA06 EA07 EA10 FB02	